



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : B01J 37/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15341 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02956 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1999 (10.09.99) (30) Prioritätsdaten: 11. September 1998 (11.09.98) DE 198 43 242.9 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR ANGEWANDTE CHEMIE BERLIN-ADLERSHOF E.V. [DE/DE]; Richard-Willstätter-Strasse 12, D-12489 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Dorit [DE/DE]; Grünauerstrasse 101 A, D-12557 Berlin (DE). BUYEVSKAYA, Olga [RU/DE]; Herrenhausstrasse 16, D-12487 Berlin (DE). BAERNS, Manfred [DE/DE]; Hüniger Strasse 5, D-14195 Berlin (DE). RODEMERCK, Uwe [DE/DE]; Gubener Strasse 27, D-10243 Berlin (DE). CLAUS, Peter [DE/DE]; Biesenbrower Strasse 31, D-13057 Berlin (DE). (74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Felke & Walter, Normanstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACTIVE AND/OR SELECTIVE SOLID CATALYSTS FROM INORGANIC OR ORGANOMETALLIC MATERIALS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AKTIVER UND/ODER SELEKTIVER FESTSTOFF-KATALYSATOREN AUS ANORGANISCHEN ODER METALLORGANISCHEN STOFFEN (57) Abstract <p>The invention relates to an evolutionary method for producing catalysts. In a first step (i), components are selected and added to a library of substances. Mixtures of these individual materials are then produced randomly by random selection. In the second step (ii), this first generation of catalysts produced is catalytically tested. Catalyst-optimised materials from step (ii) are physically/chemically characterised for reproducible production in step (iii) and form the basis for a second generation of catalysts. This second generation is produced gradually from the successful materials of the first generation using biological evolutionary methods such as crossing and mutation, and subjected to steps (ii) and (iii). For the second and subsequent iterations, the most successful catalysts of all the generations are taken as a basis in each case, the total number of said catalysts being 1 to 50 % of the catalysts of a generation. The iterations are continued until no further improvement is observed in the catalytic properties of the materials in terms of activity/selectivity, for the reaction concerned.</p> (57) Zusammenfassung <p>Im erfindungsgemäßen evolutionären Katalysatorherstellungsverfahren werden im ersten Schritt (i) Komponenten ausgewählt und in eine Substanzbibliothek übernommen, wobei durch zufällige Wahl willkürliche Mischungen aus diesen Einzelmaterialien erzeugt werden. Im zweiten Schritt (ii) wird diese hergestellte 1. Generation von Katalysatoren katalytisch ausgeprüft. Katalysatoroptimierte Materialien des Schritts (ii) werden auf reproduzierbare Herstellung in Schritt (iii) physikalisch/chemisch charakterisiert und stellen die Grundlage für eine 2. Generation von Katalysatoren dar. Diese zweite Generation wird nach biologischen Evolutionsmethoden wie z.B. Kreuzung und Mutation aus den erfolgreichen Materialien der ersten Generation erzeugt und den Schritten (ii) und (iii) unterworfen. Bei der zweiten und den nachfolgenden Iterationen werden jeweils die erfolgreichsten Katalysatoren aller Generationen zugrunde gelegt, deren Gesamtzahl zur Gesamtzahl der Katalysatoren einer Generation 1 bis 50 % der Katalysatoren einer Generation betragen. Die Iterationen werden fortgeführt, bis keine Verbesserung des katalytischen Verhaltens der Materialien hinsichtlich Aktivität/Selektivität für die betrachtete Reaktion festzustellen ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Verfahren zur Herstellung aktiver und/oder selektiver Feststoff-Katalysatoren aus anorganischen oder metallorganischen Stoffen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schnellen und wirtschaftlichen Entwicklung von Feststoffkatalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionsabläufe, wie sie bei Prozessen in der chemischen Produktion und in der Raffinerietechnik sowie bei der Umwelttechnik auftreten, durch ihre parallelisierte Ausprüfung nach neuen evolutionären Methoden.

15

Die Neuentwicklung oder Verbesserung heterogener anorganischer Feststoffkatalysatoren beruht auf empirischem Expertenwissen und Grundlagenwissen. Obwohl über die Wirkungsweise einzelner anorganischer Komponenten bzw. Verbindungen bei der Katalyse bestimmter Reaktionsteilschritte ein umfassendes Grundlagenwissen besteht, das für die Katalysatorentwicklung eine entscheidende Bedeutung hat, kann in der Praxis auf absehbare Zeit nicht darauf verzichtet werden, eine große Zahl von Katalysatoren, die aus verschiedenen aktiven Komponenten bzw. Phasen bestehen, herzustellen und auf ihre katalytische Wirkungsweise für die betrachtete Reaktion auszuprüfen.

20

25

Für die Durchführung einer vorgegebenen Reaktion wird es in der Regel mehrere katalytisch aktive Phasen geben, die in geeigneter Weise und in einem empirisch zu ermittelnden Verhältnis der aktiven Komponenten hergestellt und dabei zusammengebracht werden. Die Kenntnis der physikalischen, physikalisch-chemischen und katalytischen Eigenschaften von Festkörpern bildet eine rationale Basis für die Auswahl katalytisch wirksamer Materialien bei der Katalysatorentwicklung und -verbesserung. Selbst wenn im Idealfall die richtigen Einzelkomponenten bzw. Einzelphasen des Katalysators ausgewählt werden können, ist es erforderlich, das geeignete Massenverhältnis und Präparationsverfahren zu ermitteln.

30

35

Eine geeignete Verfahrensweise für solche Optimierprobleme ist die Anwendung kombinatorischer und evolutionärer Methoden (Ugi, I. et al., *Chimia* 51 (1997) 39 - 44). Diese Algorithmen wurden bislang in der Biochemie und Wirkstoffforschung angewendet, um in möglichst kurzer Zeit neue Substanzen mit einer gewünschten spezifischen Wirkung aus einer Vielzahl von Verbindungen herauszufinden. Auch bei der Entwicklung homogener Katalysatoren wurden diese Prinzipien inzwischen angewandt (DE-A 197319904). Bei den genannten Anwendungen befinden sich die untersuchten Substanzen stets in Lösung. Der Wirkungsraum der gewünschten Eigenschaft (z. B. katalytische Aktivität und Selektivität) ist auf ein Molekül begrenzt, dessen optimale elementare Zusammensetzung und Struktur gesucht wird.

Im Gegensatz dazu gilt es in der heterogenen Katalyse die katalytisch wirksamsten anorganischen Feststoffmaterialien zu selektieren und ihre optimalen Massenanteile im endgültigen Katalysator zu ermitteln. Durch die Anwendung von neuen Strategien bei der Entwicklung heterogener Katalysatoren soll gegenüber den heute in der Praxis noch immer weitgehend empirisch ausgerichteten Methoden einerseits der experimentelle Aufwand bei der Katalysatorentwicklung reduziert und andererseits die Wahrscheinlichkeit des Auffindens eines optimalen Katalysators gesteigert werden.

Kombinatorik ist eine effektive Entwicklungsstrategie, wenn eine große Zahl von Parametern die Eigenschaften von Produkten beeinflusst. Trotz des großen Erfolgs dieser Strategie bei der Entwicklung neuer Arzneimittel, ist die Anwendung von kombinatorischen Methoden in der anorganischen Chemie und Katalyse ein neues Gebiet. Die erste Anwendung kombinatorischer Methoden bei der Entwicklung neuer Feststoffmaterialien wurde im Jahre 1995 von Schultz et al. *Science*, 268 (1995) 1738 und *Science* 270 (1995) 273) berichtet. Die Autoren haben gezeigt, daß die Feststoffbibliotheken auf Supraleitfähigkeit und Magnetoresistenz ausgeprüft werden konnten. Im gleichen Jahr wurden Bibliotheken von Komplexen für die selektive Bindung von Metallionen sowie von phosphinhaltigen peptidischen Liganden für die Rh(I)-katalysierte Hydrierung von Methyl-2-Acetamidoacrylat zu N-Acetylalaninmethylether hergestellt.

Es wurde die Synthese von Bibliotheken, die eine große Zahl (bis 26000) von Kombinationen anorganischer Materialien auf einer Siliziummatrix enthalten, beschrieben (E. Danielson et al., Nature 389 (1997) 944). Diese Technologie wurde u.a. am Beispiel der heterogen katalysierten CO Oxidation zur Ermittlung katalytisch aktiver Feststoffmaterialien ausprobiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in dreidimensionalen Diagrammen dargestellt, aus denen die Kombinationen, die zu hohen CO₂-Ausbeuten und damit zur höchsten Katalysatoraktivität führten, ermittelt werden konnten.

Weiterhin wurde eine Synthese einer Bibliothek von Polyoxyometallaten mit Kegginstruktur beschrieben (C.L. Hill et al., J. Mol. Catal. A 114 (1996) 114); 39 homogen gelöste Katalysatoren wurden bei der Mischung von wäßrigen Lösungen von Na₂MoO₄·2H₂O, NaVO₃ und Na₂MPO₄ (M = W, Mo) hergestellt. Die entstandenen Lösungen wurden ohne weitere Behandlungen bei der aeroben Oxidation von Tetrahydrothiophen zu Sulfoxid bei 95° eingesetzt. Der Eduktumsatz und die Produktbildung wurden mittels einer GLC-Analyse ermittelt und als dreidimensionales "reaction histogramm" präsentiert (x-Achse - Mo/W-Gehalt; y-Achse - V-Gehalt; z-Achse - Produktausbeute). Da bei den meisten Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse erreicht wurden, konnten keine aussagekräftigen Schlußfolgerungen getroffen werden.

Eine kombinatorische Strategie haben Mallouk et al. (Fuel Cell Seminar: Orlando, Florida (1996) 686, bei der Entwicklung und Optimierung von Legierungen aus drei Metallen, die als Anodenmaterialien bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol verwendet werden, verfolgt. Für die Herstellung von Bibliotheken (9 Arrays mit 135 Zusammensetzungen) wurden fünf Edelmetalle (Pt, Ru, Os, Rh und Pd) verwendet. Diese Arbeit ist ein Beispiel für eine effektive parallelisierte Ausprüfung.

Kombinatorische Bibliotheken von auf Al₂O₃ geträgerten Metallkatalysatoren (u.a. Bi, Cr, Co, Cu, Ni, Pd) mit 16 Elementen einer Matrix wurden von Willson et al. bei der Wasserstoffoxida-tionsreaktion eingesetzt. Der Reaktor war mit einer speziellen Kamera für die in-situ IR-Thermographie ausgerüstet; die katalytische Aktivität wurde daher über die Zündungstemperatur ermittelt. Ein Nachteil der in dieser Arbeit angewendeten Analytik

ist, daß Informationen über Produktselektivität fehlen.

Bei den bislang beschriebenen Methoden der Kombinatorik und ihrer Anwendung zur Ermittlung von Wirkstoffen und optimierter Katalysatoren werden sehr viele Synthesen für diese Zielmaterialien durchgeführt, die zeit- und mittelaufwendig sind.

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung heterogener Feststoffkatalysatoren für eine vorgegebene Reaktion mit verringertem Aufwand zu entwickeln, bei dem die kombinatorischen Ansätze durch andere Optimierungsverfahren ergänzt oder ersetzt werden.

10 Erfindungsgemäß werden evolutionäre Prinzipien wie Kreuzung und Mutation eingesetzt, und dabei wird mit stochastischen Modifikationen der Katalysatorzusammensetzung gearbeitet. Diese Methoden führen nicht zu einer reinen Zufallssuche, sondern durch eine aktivitäts- und selektivitätsbestimmte Auswahl der zu modifizierenden Katalysatoren zu einer gerichteten Optimierung, die sich schnell und parallel auf mehrere erfolgversprechende Bereiche der Katalysatorzusammensetzung konzentriert.

Erfindungsgemäß wird dabei folgendermaßen vorgegangen:

- 20 (i) Herstellung von Substanzbibliotheken aus katalytischen Einzelmaterialien und deren Mischungen,
(ii) Ausprüfung von Materialien, das sind Einzelmaterialien und deren Mischungen aus diesen Substanzbibliotheken, auf ihre katalytische Wirkungsweise,
25 (iii) Ermittlung der chemischen Struktur der katalytisch aktiven Materialien,
(iv) aufbauend auf den nach (ii) und (iii) gewonnenen Ergebnisse erfolgt eine iterative Wiederholung der Schritte (i) bis (iii) bzw. auch (iv) mit dem Ziel der Katalysatoroptimierung.

30 Diese Vorgehensweise läßt sich bei der Entwicklung heterogener Katalysatoren wie folgt verwirklichen bzw. praktisch umsetzen:

35 Im ersten Schritt (i) werden primäre Komponenten (Einzelmaterialien bzw. katalytisch aktive Phasen), die für die einzelnen Reaktionsschritte der betrachteten heterogen katalysierten Reaktion bereits beschrieben oder bekannt oder empirisch oder intuitiv ermittelt wurden, ausgewählt und in die Substanzbibliothek übernommen; wobei durch zufällige Wahl willkürliche Mischungen aus

diesen Einzelmaterialien erzeugt werden. Im zweiten Schritt (ii) werden diese so endgültig festgelegten und hergestellten Materialien (1. Generation von Katalysatoren) katalytisch ausgeprüft (z.B. Aktivität, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute); diese beiden Vorgänge, d. h. Herstellung und Ausprüfung, werden jeweils möglichst weitgehend parallelisiert durchgeführt. Die im Sinne der Katalysatoroptimierung erfolgreichen Materialien des Schritts (ii) werden insbesondere im Hinblick auf ihre reproduzierbare Herstellung in Schritt (iii) physikalisch und physikalisch-chemisch charakterisiert und stellen die Grundlage für eine folgende 2. Generation von Katalysatoren dar. Diese zweite Generation wird nach Methoden der biologischen Evolution aus den erfolgreichen Materialien der ersten Generation erzeugt und dann den Schritten (ii) und (iii) unterworfen.

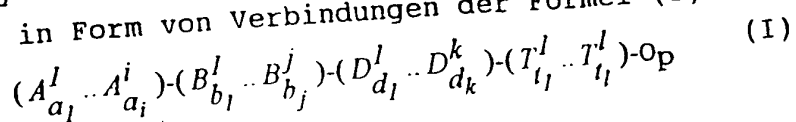
Unter Methoden der biologischen Evolution werden hier Kreuzung und Mutation verstanden. Dabei wird mittels stochastischer Verfahren, wie Zufallsgeneratoren, Würfeln, Ziehungen eine Veränderung von Katalysatorkomponenten und/oder Mengenanteilen eines oder mehrerer Katalysatoren eines ausgewählten Pools von Katalysatoren der vorigen Generation durchgeführt durch willkürlich und/oder zufällige Neustrukturierung.

Bei der zweiten und den nachfolgenden Iterationen werden jeweils die erfolgreichsten Katalysatoren aller Generationen zu Grunde gelegt, deren Gesamtzahl zur Gesamtzahl der Katalysatoren einer Generation jedoch im allgemeinen klein ist; sie wird in der Regel 1 bis 50 % der Katalysatoren einer Generation betragen.

Die geschilderten Iterationen werden solange fortgeführt, bis keine Verbesserung des katalytischen Verhaltens der Materialien hinsichtlich Aktivität und/oder Selektivität für die betrachtete Reaktion mehr festzustellen sind.

Das Verfahren zur Auswahl von Komponenten für die Herstellung aktiver und/oder selektiver Feststoff-Katalysatoren aus organischen oder metallorganischen Stoffen oder Gemischen davon besteht vorteilhaft in den folgenden Stufen, in denen

(a) für eine katalytische Reaktion eine Anzahl n_1 von Feststoff-Katalysatoren aus den Elementen des Periodensystems der Elemente (PSE) in Form von Verbindungen der Formel (I)



hergestellt werden, worin $A^1 \dots A^i$ i verschiedene Hauptkomponenten sind, die aus den Elementen des PSE, ausgenommen die Transurane und Edelgase, vorzugsweise aus der Gruppe

5 Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden und die Anzahl i zwischen 1 und 10 liegt,

$B^1 \dots B^j$ j verschiedene NebenkompONENTEN sind, die aus der Gruppe der Elemente

10 Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl j zwischen 1 und 10 liegt,

15 $D^1 \dots D^k$ k verschiedene Dotierungselemente sind, die aus der Gruppe der Elemente

Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce
20 und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl k zwischen 1 und 10 liegt,

$T^1 \dots T^l$ l verschiedene Trägerkomponenten sind, die aus Oxiden, Carbonaten, Carbiden, Nitriden, Boriden der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, La, Zr, Ce, Al, Si oder einer Mischphase von zwei oder mehreren davon bestehen, und die Anzahl l zwischen 1 und 10 liegt,
25 und O Sauerstoff ist,

$a_1 \dots a_i$ sind gleiche oder verschiedene Stoffmengenanteile von 0 bis 100 Mol-% mit der Maßgabe, daß die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i$ nicht gleichzeitig alle 0 sein können,

30 $b_1 \dots b_j$ Stoffmengenanteile von 0 bis 90 Mol.-% sind, vorzugsweise 0 bis 50 Mol.-%,

$d_1 \dots d_k$ Stoffmengenanteile von 0 bis 10 Mol.-% sind,

$t_1 \dots t_l$ Stoffmengenanteile von 0 bis 99,99 Mol.-% sind,

p ein Stoffmengenanteil von 0 bis 75 Mol.-% ist, wobei die Summe

35 aller Stoffmengenanteile $a_i + b_j + d_k + t_l$ nicht größer als 100% sein darf, und

die Anzahl n_1 mengenmäßig und/oder chemisch unterschiedlich zu-

sammengesetzter Katalysatoren im Bereich von 5 bis 100.000 bevorzugt jedoch im Bereich von 5 bis 100 liegt;

(b) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (a) hergestellten n_1 Feststoff-Katalysatoren der 1. Generation für eine katalytische Reaktion in einem Reaktor oder in mehreren parallel geschalteten Reaktoren experimentell ermittelt werden;

(c) von der Anzahl der n_1 Katalysatoren der 1. Generation eine Anzahl von 1 - 50 % mit den höchsten Aktivitäten für eine spezifische Reaktion und/oder höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt oder Produktgemisch der katalytischen Reaktion als Anzahl n_2 ausgewählt wird;

(d) die in der Anzahl n_2 Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W , die sich für jede der Komponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_2} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_2} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_2} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_2} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{I}{n_2} \cdot 100\%$ aus der Menge n_2 ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ der Katalysatorkomponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{I}{n_2} \cdot 100\%$ ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ innerhalb der unter (a) definierten Grenzen festgelegt werden;

auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel (I) mit der unter (a) genannten Bedeutung von $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ und p in einer Anzahl y_2 hergestellt, die die 2. Generation von Katalysatoren bilden;

(e) die Aktivitäten und/oder Selektivitäten der y_2 Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie in (b) in einem oder mehreren Reaktoren experimentell ermittelt werden;

(f) eine Zahl von n_3 Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung und/oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. und 2. Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die Anzahl n_3 1 bis 50 % der Zahl n_1 entspricht;

(g) die in der Anzahl n_3 Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W , die sich für jede der Komponenten $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{1}{i \cdot n_3} \cdot 100\%, W_B = \frac{1}{j \cdot n_3} \cdot 100\%, W_D = \frac{1}{k \cdot n_3} \cdot 100\%, W_T = \frac{1}{l \cdot n_3} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{1}{n_3} \cdot 100\%$ aus der Menge n_3 ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen $a_1 \dots a_i$, $b_1 \dots b_j$, $d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ der Katalysatorkomponenten $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{1}{n_3} \cdot 100\%$ ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i$, $b_1 \dots b_j$, $d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ innerhalb der unter (a) definierten Grenzen festgelegt werden;

auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel (I) mit der unter (a) genannten Bedeutung von $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$, $T^1 \dots T^l$, $a_1 \dots a_i$, $b_1 \dots b_j$, $d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ und p in einer Anzahl y_3 hergestellt, die die 3. Generation von Katalysatoren bilden;

(h) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (g) hergestellten y_3 neuen Katalysatoren der 3. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

(i) eine Zahl von n_{n+1} Feststoff-Katalysatoren der n -ten Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung und/oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. bis n -ten Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die

Anzahl n_{n+1} 1 bis 50 % der Zahl n_1 entspricht;

(j) die in der Anzahl n_{n+1} Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W , die sich für jede der Komponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{I}{n_{n+1}} \cdot 100\%$ aus der Menge n_{n+1} ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ der Katalysatorkomponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{I}{n_{n+1}} \cdot 100\%$ ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ innerhalb der unter (a) definierten Grenzen festgelegt werden;

auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel (I) mit der unter (a) genannten Bedeutung von $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ und p in einer Anzahl y_{n+1} hergestellt, die die (n+1)-ten Generation von Katalysatoren bilden;

(k) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (g) hergestellten y_{n+1} neuen Katalysatoren der (n+1)-ten Generation für die gleiche Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

(l) die Auswahl gemäß den Stufen (c) + (f) + (i), die Herstellung einer neuen Katalysatorgeneration gemäß den Stufen (d), (g), (j) und die Aktivitäts-/Selektivitätsermittlung gemäß den Stufen (e) + (h) + (k) bis zum Erhalt einer Katalysator-Generation fortgeführt wird, bei der die Aktivität und/oder Selektivität gegenüber den vorangegangenen Generationen im arithmetischen Mittel nicht oder nicht mehr signifikant (>1 %) erhöht ist.

Die Auswahlanzahl n_2, n_3 oder n_{n+1} entspricht vorzugsweise 5 bis 30 % der Zahl n_1 .

Der Austausch der Katalysatoren oder die Variierung der Stoffmengen oder Austausch und Variierung in den Abschnitten (d), (g) und (j) wird vorzugsweise mittels eines numerischen Zufalls-
5 generators durchgeführt. Dabei werden vorteilhaft die Programm-
codes G05CAF, G05DYF, G05DZF oder G05CCF der NAG Library (NAG
FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986) eines numeri-
schen Zufallsgenerators eingesetzt.

Es können auch Zufallsgeneratoren verwendet werden, die frei
im Internet verfügbar sind oder solche, wie "Numerical Recipes in
10 FORTRAN, PASCAL oder C " Cambridge University Press, oder IMSL
Libraries des FORTRAN compilers DIGITAL visual Fortran Professio-
nal Edition, die kommerziell als Software erhältlich sind.
Auch andere stochastische Verfahren, wie Würfeln oder Ziehungen
können für diese Stufe verwendet werden.

15 Unter Einsatz derartiger Verfahren können z.B. in Stufe (d)
oben mehrere Katalysatorkomponenten ausgewählt werden und deren
entsprechende molare Stoffmengenanteile zwischen den zuvor ausge-
wählten Katalysatorkomponenten vertauscht werden (Kreuzung),
20 Dadurch kann auch durch Mengenanteile, die von einem endlichen
Wert auf Null oder von Null auf einen endlichen Wert geändert
werden, ein Austausch der einzelnen Katalysatorkomponenten selbst
mittels Kreuzung bewirkt werden, wodurch insgesamt eine neue
Zusammensetzung des Katalysators der neuen Generation erhalten
25 wird. Es können aber auch die z.B. mittels Zufallsgenerator
ausgewählten Katalysatorkomponenten durch Multiplikation mit
Faktoren, die aus der Menge der reellen Zahlen zwischen 0 und
10000 entweder zufällig bestimmt oder frei wählbar festgelegt
werden, verringert oder vergrößert werden (Mutation), so daß der
neue Katalysator der nächsten Katalysatorgeneration zwar diesel-
30 ben Komponenten enthält, diese jedoch in anderer Konzentration
vorliegen und damit auch die Verhältnisse der Komponenten unter-
einander verändert sein können.

In der Verfahrensstufe (a) liegt vorzugsweise die Anzahl n_1
mengenmäßig und/oder chemisch unterschiedlich zusammengesetzter
35 Katalysatoren im Bereich von 5 bis 100.

Vorteilhaft erfolgt die Herstellung der Katalysatorgemische
durch Mischen von Salzlösungen der Elemente der Komponente A^1 ..
 A^i , B^1 .. B^j , D^1 .. D^k und T^1 .. T^l und anschließende thermische

Behandlung in Gegenwart einer reaktiven oder inerten Gasphase (im folgenden bezeichnet als Temperung) oder durch gemeinsame Fällung von schwerlöslichen Verbindungen und anschließende Temperung oder durch Beaufschlagung der Trägerkomponenten $T^1 \dots T^l$ mit Salzlösungen oder gasförmigen Verbindungen der Komponenten $A^1 \dots A^l$, $B^1 \dots B^l$, $D^1 \dots D^k$ und anschließende Temperung erfolgt, wobei die eingesetzten Salze Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Halogenide, Oxalate, Carboxylate oder Gemische davon oder Carbonyle oder Acetylacetonate sein können.

Die Herstellung neuer Katalysatorgemische der 2. bis n-ten Generation kann durch mechanisches Mischen der hergestellten Feststoffkatalysatoren der jeweils vorangegangenen Generationen erfolgen. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen bestehen darin, daß die katalytische Reaktion mit flüssigen, verdampften oder gasförmigen Reaktanten durchgeführt wird und daß die Reaktanten für die katalytische Reaktion mehreren Reaktoren zugeführt werden, und der die Reaktoren verlassende Produktstrom für jeden einzelnen Reaktor getrennt analysiert wird.

Zur Durchführung der katalytischen Reaktion werden vorzugsweise 5 bis 1000 Reaktoren, bestehend aus Räumen mit darin angeordnetem katalytisch aktiven Material, parallel zueinander geschaltet oder in Arrays angeordnet, wobei die Durchmesser dieser Räume 100 μm bis 10 mm und die Längen 1 mm bis 100 mm betragen. Dabei wird bei vorgegebener Reaktorlänge der Durchsatz der Reaktanten so gewählt, daß der gewünschte Umsatzgrad erreicht wird.

Als Reaktor kann ein Monolith mit vielen parallelen Kanälen, die wahlweise auf der Ein- oder Austrittsseite einzeln oder in größerer Zahl auch während der katalytischen Reaktion verschlossen werden können oder ein poröser Modul bevorzugt mit in Strömungsrichtung der Reaktionsmischung parallel verlaufenden Kanälen, die wahlweise auf der Ein- oder Austrittsseite einzeln oder in größerer Zahl auch während der katalytischen Reaktion verschließbar sind, eingesetzt werden.

Vorteilhaft werden die Reaktanten für die katalytische Reaktion den obigen Reaktoren zugeführt, und die Zusammensetzung der die Reaktoren verlassenden Produktströme durch eine Meßsonde analysiert wird, wobei die Meßsonde zweidimensional über die Aus-

trittsquerschnitte aller Reaktoren geführt wird oder die Reaktoren zweidimensional gegenüber der Meßsonde bewegt werden und der von der Meßsonde aufgenommene Teil der Produktströme dem Analysator zugeführt wird. Als Analysator kann ein Gaschromatograph, ein Massenspektrometer oder ein anderes für die Analyse von Gas- und Flüssigkeitsgemischen eingesetzt werden.

Der Reaktionsmischung können geeignete Indikatoren zugesetzt werden, die die Anwesenheit einzelner oder mehrerer Edukte oder Produkte anzeigen und so deren Analyse in der Reaktantenmischung ermöglichen. Die Herstellung der Feststoff-Katalysatoren kann aus Feststoffen, Lösungen oder Dispersionen erfolgen.

Der in der obigen Beschreibung verwendete Begriff "aktiv oder selektiv verbesserte Katalysatoren" bedeutet, daß die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität oder ihrer Selektivität oder hinsichtlich beider Eigenschaften verbesserte Werte zeigen. Dem gleichzusetzen ist die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute.

Unter "stochastische Verfahren" werden alle nicht streng deterministischen Vorgänge mit einer Zufallskomponente verstanden. Die erfindungsgemäßen stochastischen Verfahren sind endliche und diskrete Verfahren.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Zeichnung näher erläutert. Darin bedeutet

Fig. 1 : Diagramm Änderung der Ausbeute der jeweils besten 5 Katalysatoren während der ersten drei Generationen der Katalysatoroptimierung gemäß Beispiel 1

Fig. 2 : Diagramm wie Fig.1 gemäß Beispiel 2

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert. Beispiel 1 betrifft die Suche nach dem optimalen Katalysator für die partielle Oxidation von Propan zu seinen Sauerstoffderivaten, die die Summe von Acrolein, Essigsäure und Acrylsäure umfaßt.

Beispiel 1

Es wird die Auswahl und Mischung einzelner Katalysatorkomponenten, die hier in Haupt-, Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten unterteilt werden, sowie die Austestung und weitere Verbesserung der Katalysatorgemische unter Verwendung evolutionärer

Optimierungsstrategien demonstriert.

Es wurden zunächst 30 Katalysatoren (Phase I), danach 10 Katalysatoren (Phase II) und schließlich weitere 10 Katalysatoren (Phase III), bestehend aus Hauptkomponenten, Nebenkomponten,
5 Dotierungskomponenten und Trägermaterial mit dem Ziel präpariert, Propan zu seinen Sauerstoffderivaten durch Oxidation mit Sauerstoff herzustellen und die entstehenden Oxide CO und CO₂ zu minimieren (vgl. Stufe (a) oben). Der Ablauf des Verfahrens umfaßte die folgenden Schritte und führte zu den jeweils genannten Ergebnissen.

10 1. Katalysatorgeneration

Schritt 1. Die Auswahl der Hauptkomponenten erfolgte unter den Oxiden der Elemente V, Mo, Nb, Bi, P. Die Anteile der Hauptkomponenten wurden zwischen 0 und 50 mol-% variiert. Die Auswahl der
15 Nebenkomponten erfolgte unter den Oxiden der Elemente Mn, Sb, Sn und B. Die Anteile der Nebenkomponten wurden zwischen 0 und 50 mol-% variiert. Die Auswahl der Dotierungskomponenten erfolgte unter den Oxiden der Elemente Cs sowie entweder Fe oder Co, entweder Ag oder Cu und entweder Ga oder In. Die Anteile der Dotierungskomponenten wurden zwischen 0 und 5 mol-% variiert. Es
20 wurde Pd als weitere Dotierungskomponente verwendet, die entweder nicht oder mit einer Stoffmenge von 10⁻⁴ mol-% Pd eingebracht wurde. Als Trägerkomponente diente Al₂O₃, das entweder nicht oder in einer Menge von 50% Gew-% im Katalysator erhalten war.

25 Die Summe aller Massen- bzw. Molenanteile der Haupt-, Neben- und Dotierungs- und Trägerkomponenten ergibt stets 100%.

Schritt 2. Die Katalysatoren, die zur Ausprüfung eingesetzt wurden, wurden durch folgendes Herstellungsverfahren gemäß erhalten: Verbindungen (Oxide, Oxalate oder Nitrate) der in
30 Schritt 1 genannten Elemente wurden in wenig Wasser aufgelöst bzw. aufgeschlämmt, miteinander vermischt und die Mischung eingedampft. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h bei 200 °C und 3 h bei 400 °C getrocknet, anschließend 1 h intensiv in einer Kugelmühle gemahlen und für 3 h bei 600 °C in Luft getempert.

35 Schritt 3. Die mittels der Zufallsgeneratoren G05DZF, G05CAF, G05DYF und G05CCF der NAG-Bibliothek (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986) erhaltenen Katalysatorzusammensetzungen der 1. Generation sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Schritt 4. Die Ausprüfung der Katalysatoren erfolgte parallel in 6 Quarzreaktoren (Innendurchmesser 6 mm), die in eine beheiz- und kühlbare Sandwirbelschicht zur Thermostatisierung eingebracht wurden. Alternative Konfigurationen der parallelen Ausprüfung der Feststoffkatalysatoren sind gemäß obiger Beschreibung möglich.

Folgende Standardversuchsbedingungen wurden für die Ausprüfung der Katalysatoren gewählt: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{Katalysator}} = 1,0 \text{ g}$,
 $\dot{V}_{\text{gesamt pro Reaktor}} = 28 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ mit $\dot{V}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,8 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 5,6 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 12,0 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{Ar}} = 21,6 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$.

Die Katalysatoren wurden für die Reaktion eingesetzt und hinsichtlich der unter den genannten Standardversuchsbedingungen erhaltenen Summe der Ausbeuten von Acrolein und Acrylsäure ausgeprüft (vgl. Stufe (b) oben; entspricht auch dieser Stufe im Anspruch 2). Die Konzentration von Propan, Propen, Ethylen, der entstandenen Sauerstoffderivate sowie von CO und CO₂ wurde mittels Gaschromatograph und Massenspektrometer analysiert.

Schritt 5. Die Ergebnisse der Testung der ersten Generation von Katalysatoren sind in Form der Summe der Ausbeuten von Acrolein und Acrylsäure in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ergeben sich signifikante Unterschiede in den Ausbeuten der 30 getesteten Katalysatoren. Die besten 5 Katalysatoren (Nr. 4, 13, 17, 19, 21) enthalten bis auf Nr. 13 alle die Trägerkomponente. Gehäuft treten unter diesen besten Katalysatoren weiterhin Mo als Hauptkomponente sowie Sn als Nebenkompenten. Bis auf Fe als Dotierungskomponente sind jedoch noch alle eingesetzten Katalysator-komponenten in den besten 5 Katalysatoren der 1. Generation vertreten.

2. Katalysatorgeneration

Schritt 6. Die 2. Generation von Katalysatoren wurde erhalten, indem zunächst die 5 Katalysatoren Nr. 4, 19, 21, 13 und 17 mit der höchsten Oxygenatausbeute aus den 30 (entspricht 17 % der 1. Generation von Katalysatoren) zuvor ausgeprüften ausgewählt wurden (vgl. Stufe (c) oben).

Schritt 7. Die Zusammensetzungen von 10 neuen Katalysatoren der 2. Generation werden erhalten, indem
 a) aus den Haupt-, Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten der

5 besten Katalysatoren (Tab. 1.: Nr. 4, 19, 21, 13 und 17) 6 neue Kombinationen von Haupt-, Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten gebildet werden (vgl. Stufe (d) oben), in dem z. B. für die Zusammensetzung des Katalysators Nr. 1 der 2. Generation (Tab. 2) zunächst der Katalysator Nr. 17 (im folgenden Katalysator Nr. = K.) mittels ZG1-Best5 [mittels der numerischen Zufallsgeneratoren G05DYF, G05DZF, G05CCF der NAG Library (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986) aus den 5 besten Katalysatoren] ausgewählt wurde und danach mittels ZG1 [mittels der numerischen Zufallsgeneratoren G05DYF, G05DZF, G05CCF der NAG Library (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986)] die Hauptkomponente Bi von K.17. Danach wurde K.21 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Hauptkomponente P von K.21. Danach wurde K.4 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Nebenkompone nte Sn von K.4. Danach wurde K.21 mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Nebenkompone nte B von K.21. Danach wurde K.14 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Spurenkomponente Fe von K.14. Danach wurde K.19 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Spurenkomponente Co von K.19. Danach wurde K.17 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Spuren- bzw. Dotierungskomponenten Cs und Pd von K.17. Die so ausgewählten Komponenten wurden mit ihren ursprünglichen molaren Mengen zu einer neuen Katalysatorzusammensetzung kombiniert. Analog wurden K.2, 3, 6, 7 und 8 der 2. Katalysatorgeneration (Tab.2) erhalten.

b) Es werden die molaren Anteile der Haupt-, Neben- und Dotierungskomponenten der zwei besten Katalysatoren mit der höchsten Oxygenatausbeute (Tabelle 1, Nr. 4 und 19) gemäß obiger Stufe (d) verändert, indem die Komponenten Mo, Nb, Sb, Sn, Co und Ga von K.4 der ersten Generation mittels ZG1 ausgewählt wurden und die molaren Mengenanteile dieser ausgewählten Komponenten mittels ZG2 [mittels der numerischen Zufallsgeneratoren G05CAF, G05DZF, G05CCF der NAG Library (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986)] stochastisch verändert wurden. Danach wurden die Komponenten Mo, Bi, P, Sn und Co von K.19 der ersten Generation mittels ZG1 ausgewählt und die molaren Mengenanteile der ausgewählten Komponenten mittels ZG2 stochastisch verändert.

Es wurden K.4 und K.5 der 2. Generation erhalten (Tab.2). Analog wurden K.9 und K.10 der 2. Generation erhalten. Die Herstellung der insgesamt resultierenden 10 neuen Katalysatoren der 2. Generation erfolgt wie die der 1. Generation (Schritt 2).

5 Schritt 8. Durch die im Schritt 7. geschilderte Vorgehensweise wurden 10 neue Katalysatorzusammensetzungen festgelegt, gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 1.) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgeprüft (vgl. obige Stufe (e)). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10 Diese neuen Katalysatoren enthalten vermehrt Mo als Hauptkomponente und Sn als Nebenkompente. Auch P als Hauptkomponente und Co als Dotierungskomponente, die bereits mit größerer Häufigkeit in den besten Katalysatoren der 1. Generation auftraten, sind in den neuen Katalysatoren der 2. Generation häufiger vertreten.

15 3. Katalysatorgeneration

Schritt 9. Aus den Mengen der 1. und 2. Katalysatorgeneration wurden wiederum die 5 Katalysatoren ausgewählt, die die höchste Ausbeute an Sauerstoffderivaten lieferten (vgl. obige Stufe (f)). Dies sind die Katalysatoren aus Tabelle 1: Nr.4, 19, 21 und aus

20 Tabelle 2: Nr. 2, 3. Mit den 10 neuen Katalysatoren der 2. Generation werden zunächst keine höheren Ausbeuten als mit dem besten Katalysator der 1. Generation erzielt. Jedoch verdrängen die Katalysatoren Nr. 2 und 3 der 2. Generation die Katalysatoren Nr.

25 19 bzw. 21 vom 3. und 4. Rang (s.a. Fig. 1)

Schritt 10. Die Zusammensetzung von 10 neu herzustellenden Katalysatoren der 3. Generation wurde erhalten, indem mit den 5 in Schritt 9 ausgewählten Katalysatoren wie im Schritt 7 verfahren wurde (s. Tabelle 3, vgl. obige Stufe (g)). Es wurde daher K.4 (Tab.2) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die

30 Hauptkomponente Nb von K.4 (Tab.2). Danach wurde K.21 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Hauptkomponente P von K.21 (Tab.1). Danach wurde K.3 (Tab.2) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Spurenkomponente Fe von

35 K.14. Danach wurde K.19 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Dotierungskomponente Co von K.3 (Tab.2). Danach wurde K.4 (Tab.1) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Dotierungskomponente Ga von K.4. Danach wurde K.2

- (Tab.2) mittels ZG1-Best5 ausgewählt und dann mittels ZG1 die Trägerkomponente von K.2 (Tab.2). Die so ausgewählten Komponenten wurden mit ihren ursprünglichen molaren Mengen zu einer neuen Katalysatorzusammensetzung kombiniert. Nach der Kombination wurde
- 5 der Stoffmengenanteil der Hauptkomponente Nb mittels ZG3 —
[mittels der numerischen Zufallsgeneratoren G05CAF und G05CCF der NAG Library (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986)] stochastisch verändert. Analog wurden K.2, 3, 6, 7 und 8 der 3. Katalysatorgeneration (Tab.3) erhalten.
- 10 b) Es wurde genau wie in Teil b) von Schritt 7 verfahren.
Es wurden K.4 und 5 der 3. Generation erhalten (Tab.3). Analog wurden K.9 und 10 der 3. Generation erhalten. Die Herstellung der insgesamt resultierenden 10 neuen Katalysatoren der 3. Generation erfolgt wie die der 1. und 2. Generation (Schritt 2 und 7).
- 15 **Schritt 11.** Die 10 neuen Katalysatoren der 3. Katalysatorgeneration wurden gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 1.) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgeprüft (vgl. obige Stufe (h)). Unter diesen 10 neuen Katalysatoren befinden sich nun 2 (Nr. 4 und Nr. 9), mit denen die
- 20 bislang höchsten Ausbeuten überschritten werden. Somit werden die Katalysatoren Nr. 4 und 19 (Tabelle 1) vom 1. und 2. Rang verdrängt (vgl. Fig. 1).
- Schritt 12.** Die Auswahl von Katalysatorzusammensetzungen der Folge-Generationen (der n-ten Generation) erfolgte analog zu den
- 25 Schritten 6. - 8. bzw. 9. - 11., in dem jeweils die 5 besten Katalysatoren aus allen bereits untersuchten Katalysatorgenerationen ausgewählt und für die Festlegung der Zusammensetzung der 10 neuen Katalysatoren der n.-ten Katalysatorgeneration verwendet wurden (vgl. obige Stufen (i), (j), (k)).
- 30 **Ergebnis:**
Werden die Zusammensetzungen der 5 besten Katalysatoren der 1.-3. Katalysatorgeneration verglichen, so zeigt sich, daß alle Katalysatoren Mo, Sn, Co und die Trägerkomponente enthalten. Die qualitativen Zusammensetzungen der 3 besten Katalysatoren sind
- 35 nahezu identisch. Diese Katalysatoren enthalten alle Mo, Nb, Sb, Sn, Co, Ga und die Trägerkomponente. Die 2 besten Katalysatoren enthalten zusätzlich noch die Dotierungskomponenten Cu und Pd. Dies verdeutlicht, daß sich die Katalysatorzusammensetzungen mit

fortschreitender Generationszahl einander annähern, d. h. störende Komponenten werden im Verlauf der Optimierung nicht mehr berücksichtigt und die Komponenten der Katalysatoren mit hohen Oxygenatausbeuten werden dagegen bei der Festlegung neuer Katalysatorzusammensetzungen verstärkt berücksichtigt. Bereits bei der 3. Katalysatorgeneration wird auf Basis dieser evolutionären Strategie eine 100% höhere Oxygenatausbeute als in der 1. Generation erzielt (Fig. 1).

Beispiel 2

Es wurden zunächst 20 Katalysatoren (Generation I), danach 10 Katalysatoren (Generation II und III) und schließlich weitere 10 Katalysatoren (Generation IV), ausgehend aus 13 Oxiden, die als primäre Katalysatorkomponente dienten, präpariert und in der oxidativen Dehydrierung von Propan getestet. Ziel war es, Propan zu Propen mit einer möglichst hohen Ausbeute und Selektivität durch die oxidative Dehydrierung herzustellen. Der Ablauf des Verfahrens umfaßte die folgenden Schritte und führte zu den jeweils genannten Ergebnissen.

1. Katalysatorgeneration

Schritt 1. Die Auswahl der Komponenten erfolgte unter den Oxiden der Elemente V, Mo, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Nb, W, Co, Ni, Cd, In. Die Atomanteile der einzelnen Elemente in den Katalysatoren wurden zwischen 0 und 1 variiert. Jeder Katalysator enthält drei der Elemente V, Mo, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Nb, W, Co, Ni, Cd, In. Die Summe aller Atomanteile dieser Elemente ergibt stets 1.

Schritt 2. Die mittels ZG4 [numerische Zufallsgeneratoren G05DZF, G05CAF, G05DYF, G05CCF der NAG-Bibliothek (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986)] erhaltenen Katalysatorzusammensetzungen der 1. Generation sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Schritt 3. Die Katalysatoren, die zur Ausprüfung eingesetzt wurden, wurden durch folgendes Herstellungsverfahren erhalten: Verbindungen (NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ga_2O_3 , GeO_2 , Nb_2O_5 , H_2WO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) der in Schritt 1 genannten Elemente wurden in Wasser aufgelöst bzw. aufgeschlämmt, miteinander vermischt und die Mischung eingedampft. Der erhaltene Feststoff wurde 10 h bei 120°C getrocknet, anschließend 3 h bei 600 °C in Luft calciniert.

Tabelle 4. Zusammensetzung von Katalysatoren der ersten Generation

	Kat. No	Zusammensetzung	Kat. No	Zusammensetzung
5	1/1	Fe _{0.79} Ga _{0.02} Nb _{0.19} O _x	1/11	V _{0.47} W _{0.19} Ni _{0.33} O _x
	1/2	Mo _{0.44} Ni _{0.23} In _{0.33} O _x	1/12	Mn _{0.41} Ga _{0.51} Nb _{0.08} O _x
	1/3	Zn _{0.70} Ge _{0.08} Co _{0.22} O _x	1/13	Mo _{0.45} Co _{0.22} In _{0.33} O _x
	1/4	V _{0.33} Fe _{0.43} Cd _{0.24} O _x	1/14	Fe _{0.75} Ge _{0.05} W _{0.20} O _x
	1/5	Ga _{0.01} Nb _{0.33} Ni _{0.66} O _x	1/15	V _{0.33} Mn _{0.43} Ni _{0.23} O _x
10	1/6	Mo _{0.33} Zn _{0.42} In _{0.25} O _x	1/16	Zn _{0.67} Nb _{0.1} Co _{0.23} O _x
	1/7	Ge _{0.11} W _{0.33} Cd _{0.56} O _x	1/17	Mo _{0.33} Fe _{0.42} Cd _{0.25} O _x
	1/8	V _{0.26} Mn _{0.33} Ga _{0.41} O _x	1/18	Ga _{0.01} W _{0.33} Ni _{0.66} O _x
	1/9	Nb _{0.16} Co _{0.33} In _{0.51} O _x	1/19	Mn _{0.33} Zn _{0.41} In _{0.25} O _x
15	1/10	Mo _{0.42} Ge _{0.44} Fe _{0.53} O _x	1/20	Ge _{0.14} Co _{0.33} Cd _{0.53} O _x

Schritt 4. Die Ausprüfung der Katalysatoren erfolgte parallel in 6 Quarzreaktoren (Innendurchmesser 6 mm), die in eine beheiz- und kühlbare Sandwirbelschicht zur Thermostatisierung eingebracht wurden. Folgende Standardversuchsbedingungen wurden für die Aus-

prüfung der Katalysatoren gewählt: $T = 500^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0.3 \text{ g}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/2$, $\dot{V}_{\text{gesamt pro Reaktor}} =$ wurde zwischen 10 und 100 ml/min

(STP) variant. Die Katalysatoren wurden für die Reaktion eingesetzt und hinsichtlich der unter den genannten Versuchsbedingungen erhaltenen Propanumsätze und Propenselektivitäten ausgeprüft (vgl. Stufe (b) oben). Die Konzentration von Propan, Pro-

pen, Ethylen, Methan und der entstandenen Sauerstoffderivate sowie von CO und CO₂ wurde mittels Gaschromatograph analysiert. Schritt 5. Die Ergebnisse der Testung der ersten Generation von Katalysatoren (Propanumsatz, Propenselektivität und Propenausbeute) sind in Tabelle 5 dargestellt. Innerhalb der 20 getesteten Katalysatoren ergeben sich signifikante Unterschiede in den Ausbeuten, die ein Produkt des Umsatzes und der Selektivität sind. Vier Katalysatoren (Nr. 1/4, 1/8, 1/10, 1/15) zeigten die besten Ergebnisse für die katalytische Umsetzung.

Tabelle 5. Katalytische Ergebnisse der ersten Generation

Kat.- Nr.	Zusammensetzung	X(C ₃ H ₈) %	S(C ₃ H ₆) %	Y(C ₃ H ₆) %
1/1	Fe _{0.79} Ga _{0.02} Nb _{0.19}	10.7	17.7	1.9
1/2	Mo _{0.44} Ni _{0.23} In _{0.33}	11.8	14.3	1.7
1/3	Zn _{0.70} Ge _{0.08} Co _{0.22}	20.3	0.04	0.01
1/4	V _{0.33} Fe _{0.43} Cd _{0.24}	15.3	24.5	3.7
1/5	Ga _{0.01} Nb _{0.33} Ni _{0.66}	8.9	2.5	0.2
1/6	Mo _{0.33} Zn _{0.42} In _{0.25}	1.3	26.2	0.3
1/7	Ge _{0.11} W _{0.33} Cd _{0.56}	0.2	15.6	0.03
1/8	V _{0.26} Mn _{0.33} Ga _{0.41}	6.9	43.4	3.0
1/9	Nb _{0.16} Co _{0.33} In _{0.51}	15.2	12.1	1.8
1/10	Mo _{0.42} Ge _{0.44} Fe _{0.53}	6.3	35.1	2.2
1/11	V _{0.47} W _{0.19} Ni _{0.33}	44.6	2.3	1.0
1/12	Mn _{0.41} Ga _{0.51} Nb _{0.08}	13.1	12.7	1.7
1/13	Mo _{0.45} Co _{0.22} In _{0.33}	1.0	46.5	0.5
1/14	Fe _{0.75} Ge _{0.05} W _{0.20}	16.0	12.9	2.1
1/15	V _{0.33} Mn _{0.43} Ni _{0.23}	12.5	26.6	3.3
1/16	Zn _{0.67} Nb _{0.1} Co _{0.23}	15.2	0.3	0.05
1/17	Mo _{0.33} Fe _{0.42} Cd _{0.25}	2.1	7.7	0.2
1/18	Ga _{0.01} W _{0.33} Ni _{0.66}	23.6	3.3	0.8
1/19	Mn _{0.33} Zn _{0.41} In _{0.25}	15.7	9.5	1.5
1/20	Ge _{0.14} Co _{0.33} Cd _{0.53}	14.6	8.6	1.3

2. Katalysatorgeneration

Schritt 6. Die 2. Generation von Katalysatoren wurde erhalten, indem zunächst die 4 Katalysatoren (Nr. 4, 8, 10, 15) mit dem besten katalytischen Verhalten ausgewählt und zur weiteren Modifizierung eingesetzt.

Schritt 7. Die Zusammensetzungen des neuen Katalysators 2/21 der 2. Generation wurde in ähnlicher Weise wie im Schritt 7 von Beispiel 1 beschrieben erhalten, ausgehend von K.1/15 und der Hauptkomponente V, dann K.1/8 und der Hauptkomponente Ga, dann K.1/4 und der Hauptkomponente Cd, dann K.1/10 und der Nebenkomponeute Ge. Die so ausgewählten Komponenten wurden mit ihren ursprünglichen molaren Mengen zu einer neuen Katalysatorzusammensetzung kombiniert. Analog wurden die Katalysatoren 2/22 bis 2/30 der 2. Generation erhalten. Die Herstellung der insgesamt resultierenden 10 neuen Katalysatoren der 2. Generation erfolgt wie die der 1. Generation (Schritt 2).

Schritt 8. Durch die im Schritt 7. geschilderte Vorgehensweise wurden 10 neue Katalysatorzusammensetzungen festgelegt, gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 3) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgeprüft (vgl.

Stufe (e) oben). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt

Tabelle 6. Zusammensetzungen und katalytische Ergebnisse der zweiten Generation.

zweiten Generation.

	Kat.- Nr.	Zusammensetzung	X(C ₃ H ₈) %	S(C ₃ H ₆) %	Y(C ₃ H ₆) %
5	2/21	V _{0.33} Ga _{0.40} Cd _{0.23} Ge _{0.04} O _x	2.4	54.0	1.3
	2/22	V _{0.30} Fe _{0.48} Ni _{0.21} O _x	26.1	1.4	0.4
10	2/23	V _{0.30} Fe _{0.48} Cd _{0.22} O _x	13.8	20.2	2.8
	2/24	V _{0.47} Mn _{0.22} Ga _{0.31} O _x	17.0	37.0	6.3
	2/25	Mo _{0.45} Fe _{0.25} Ge _{0.29} O _x	0.2	66.9	0.1
	2/26	Fe _{0.09} Ge _{0.33} Ni _{0.58} O _x	16.7	1.8	0.3
	2/27	V _{0.26} Mo _{0.33} Fe _{0.41} O _x	17.4	22.4	3.9
15	2/28	Ga _{0.15} Ge _{0.33} Cd _{0.52} O _x	2.7	6.2	0.2
	2/29	V _{0.43} Mn _{0.54} Fe _{0.03} O _x	16.4	34.1	5.6
	2/30	V _{0.48} Ge _{0.19} Ni _{0.33} O _x	43.1	0.4	0.2

3. Katalysatorgeneration

20 Schritt 9. Aus den Katalysatoren der 1. und 2. Katalysatorgeneration wurden wiederum 4 Katalysatoren mit der besten Leistung ausgewählt (Nr. 8, 24, 27, 29) (vgl. Stufe (f) oben) und als Basis für weitere Schritte eingesetzt.

25 Schritt 10. Die Zusammensetzung von 10 neu herzustellenden Katalysatoren der 3. Generation wurde erhalten, indem mit den 4 in Schritt 9 ausgewählten Katalysatoren wie im Schritt 7 bzw. wie in Schritt 10 von Beispiel 1 verfahren wurde (s. Tabelle 6, vgl. Stufe (g) oben), ausgehend von K.2/29 und der Hauptkomponente V, dann K.2/27 und der Hauptkomponente Mo, dann K.2/24 und der Hauptkomponente Mn. Die so ausgewählten Komponenten wurden mit ihren ursprünglichen molaren Mengen zu einer neuen Katalysatorzusammensetzung kombiniert. Analog wurden die Katalysatoren 3/52 bis 3/60 der 3. Generation erhalten (Tab.7). Die Herstellung der insgesamt resultierenden 10 neuen Katalysatoren der 3. Generation erfolgt wie die der 1. und 2. Generation (Schritt 2 und 7).

35 Schritt 11. Die 10 neuen Katalysatoren der 3. Katalysatorgeneration wurden gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 3.) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgetestet (vgl. Stufe (h) oben).

Tabelle 7. Zusammensetzungen und katalytische Ergebnisse der dritten Generation.

Kat.-Nr.	Zusammensetzungen	X(C ₃ H ₈)/%	S(C ₃ H ₆)/%	Y(C ₃ H ₆)/%
3/51	V _{0.32} Mo _{0.41} Mn _{0.27}	13.6	28.4	3.9
3/52	V _{0.26} Mn _{0.33} Ga _{0.41}	20.4	29.9	6.1
3/53	V _{0.20} Mn _{0.17} Fe _{0.32}	19.7	39.0	7.7
3/54	V _{0.32} Mn _{0.13} Ga _{0.38}	19.8	31.9	6.3
3/55	V _{0.47} Mn _{0.22} Fe _{0.41}	19.2	31.5	6.0
3/56	Mn _{0.37} Fe _{0.33} Ga _{0.52}	13.9	6.7	0.9
3/57	Mn _{0.15} Mo _{0.54} Mn _{0.03}	14.8	33.8	5.0
3/58	V _{0.43} Fe _{0.18} Ga _{0.33}	2.2	59.8	1.3
3/59	Mo _{0.48} Mo _{0.52} Mn _{0.07}	17.6	28.8	5.1
3/60	V _{0.42} Fe _{0.21} Ga _{0.33}	17.4	33.5	5.8

4. Katalysatorgeneration

Schritt 12. Aus den Katalysatoren der 1. bis 3. Katalysatorgeneration wurden wiederum 4 Katalysatoren mit der besten Leistung ausgewählt (Nr. 24, 53, 54, 55) (vgl. Stufe (f) oben) und als

Basis für die neuen Katalysatoren der 4. Generation eingesetzt. Schritt 13. Die Zusammensetzung von 10 neu herzustellenden Katalysatoren der 4. Generation wurde erhalten, indem mit den 4 in Schritt 12 ausgewählten Katalysatoren wie im Schritt 7 verfahren wurde (s. Tabelle 6, vgl. Stufe (g) oben).

Schritt 14. Die 10 neuen Katalysatoren der 3. Katalysatorgeneration wurden gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 3.) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgeprüft (vgl. Stufe (h) oben).

Gemäß Fig. 2 wird bereits bei der 4. Generation eine deutliche Steigerung der Propenausbeute erzielt.

Tabelle 8. Zusammensetzungen und Ergebnisse 4. Generation

Kat.-Nr.	Zusammensetzung	X(C ₃ H ₈)/%	S(C ₃ H ₆)/%	Y(C ₃ H ₆)/%
4/71	V _{0.49} Mn _{0.13} Ga _{0.38}	18.6	39.4	7.3
4/72	V _{0.53} Mn _{0.16} Fe _{0.34}	18.8	27.1	5.1
4/73	V _{0.32} Fe _{0.27} Ga _{0.27}	21.7	32.9	7.1
4/74	V _{0.19} Mn _{0.24} Fe _{0.32}	22.3	35.9	8.0
4/75	V _{0.25} Mn _{0.02} Ga _{0.92}	22.2	34.6	7.7
4/76	V _{0.06} Mn _{0.16} Ga _{0.33}	21.6	32.6	7.0
4/77	Mn _{0.5} Fe _{0.16} Ga _{0.33}	9.7	34.1	3.3
4/78	V _{0.42} Mn _{0.53} Ga _{0.04}	22.2	33.0	7.3
4/79	V _{0.47} Fe _{0.19} Ga _{0.33}	12.6	22.1	2.8
4/80	V _{0.41} Mn _{0.51} Fe _{0.08}	20.9	33.4	7.0
4/80	V _{0.45} Fe _{0.22} Ga _{0.33}			

I. Katalysatorgeneration

Tabelle I.

1. Katalysatorgeneration																							
Nr.	Zusammensetzung Mol.-%																	Träger		Ausbeute an C ₃ -Oxygenaten den 5 besten Katalysatoren - Generation			
	Hauptkomponenten							Nebenkomponten							Dotierungen			Ma.-%	Pd	Ma.-%	1	2	3
	V	Mo	Nb	Bi	P	Mn	Sb	Sn	B	Fe	Co	Cs	Ag	Cu	Ga	In							
1	13,75	6,75	0	0	0	16,84	9,83	0	2,83	0,344	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,0001	0,000	1. 1. 3.	0,000		
2	40,48	22,76	0	5,05	30,57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,137	0	0,0001	0,000				
3	0	20,85	2,97	0	28,73	0	10,85	23,60	0	0	0	0	0,449	0	0	0	0	0,0001	0,034				
4	0	15,12	4,96	0	0	0	19,60	9,44	0	0	0,887	0	0	0	0,340	0	0	0	0	0,430			
5	8,59	0	0	0	0	23,87	13,26	0	2,65	0,448	0	0,707	0,173	0	0	0	0	0,0001	0,005				
6	11,04	38,88	0	19,56	0,230	0	0	0	28,07	0,761	0	1,63	0	0	0	0,595	0	0	0,000				
7	0	0	29,53	12,88	0	36,86	20,22	0	0	0	0	0	0	0	0,372	0	0	0	0,025				
8	11,96	38,26	0	0	20,00	0	1,74	28,04	0	0,463	0	0,748	0,262	0	0	0	0,0001	0,007					
9	0	9,09	22,49	0	0	0	13,19	3,88	0	0,218	0	0,305	0	0,467	0	0,610	0	0	0,039				
10	10,14	0	1,54	13,93	0	0	5,33	0	17,72	0,427	0	0,410	0,987	0	0	0	0,0001	0,024					
11	0	0	0	6,09	0	0	29,09	0	13,12	1,232	0	0,398	0,607	0	0	0,427	0	0	0,011				
12	0	0	0	18,37	6,77	0	0	0	23,48	0,287	0	0,548	0	0	0	0,986	0	0,0001	0,030				
13	0	6,69	34,53	0	0	0	0	15,20	43,04	0	0	0,668	0,226	0	0	0	0	0,0001	0,082				
14	0	11,33	4,54	0	14,33	7,53	0,73	0	10,53	0,321	0	0,582	0	0	0	0,343	0	0	0,016				
15	0	20,09	11,40	0	0	0	0	2,70	15,23	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,053				
16	10,37	1,67	0	14,20	5,50	0	0	18,04	0	0	0,222	0	0	0,435	0,166	0	0	0	0,045				
17	8,56	2,90	0	11,06	5,40	0	0	13,55	7,89	0	0	0,198	0	0,495	0,640	0	0,340	0	0,077				
18	14,11	0	5,89	17,74	0	0	9,51	1,28	0	0,318	0	0,495	0,640	0	0	0	0	0	0,011				
19	0	9,11	0	23,40	13,48	0	0	3,56	0	0	0,466	0	0	0	0,452	0,700	0	0,0001	0,215				
20	27,10	15,00	0	2,90	20,33	0	0	8,23	25,66	0	0	0,363	0,393	0	0	0	0	0	0,015				
21	0	0	0,187	0	18,58	5,69	0	0	24,25	0	0	1,069	0,939	0	0	0	0	0	0,085				
22	0	0	29,61	12,82	0	37,00	20,21	0	0	0	0,363	0	1,652	0	0,346	0	0	0	0,001				
23	0	0	0	39,59	0	3,10	55,66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,001				
24	20,70	5,98	0	27,18	12,47	33,67	0	0	0	1,723	0	0	0	0	0,474	0	0	0,0001	0,005				
25	0	0	0	31,94	7,13	0	42,87	18,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,018				
26	11,51	0	38,74	19,84	0	0	0	0,94	28,17	0	0	0,801	0	0	0	0	0	0,0001	0,002				
27	6,69	17,04	0	9,85	2,67	0	0	13,02	0	0	0,531	0	0	0	0	0,208	0	0,0001	0,014				
28	22,58	9,24	0	0	28,46	15,12	0	1,77	21,00	0	0,659	0,328	0	0,454	0,691	0	0	0,0001	0,000				
29	0	0	19,95	0	11,41	0	2,87	15,17	0	0	0	0,597	0	0	0,240	0	0	0	0,004				
30	29,36	11,64	0	37,17	19,45	0	0	1,73	0	0	0,649	0	0	0	1,001	0	0	0	0,002				

2. Katalysatorgeneration

Tabelle 2.

Nr. (y ₂)	Zusammensetzung Mol.-%																	C ₃ -Oxygena- ten	Mol.-%	Pd Ma.-%	Träger Ma.-%	Generation 2 3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
	Hauptkomponenten							Nebenkomponente							Dotierungen																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
															Fe	Co	Cs						Ag	Cu	Ga	In																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	V	Mo	Nb	Bi	P	Mn	Sb	Sn	B																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														

Tabelle 3.		3. Katalysatorgeneration																	Ausbeute an C ₃ -Oxygenaten		Rang unter den 5 besten Katalysatoren	
Nr. (y ₃)		Zusammensetzung Mol-%																	Träger		Pd	
		Hauptkomponenten					Nebenkompente					Dotierungen							Ma-%		Ma-%	
		Mo	Nb	Bi	P	Mn	Sb	Sn	B	Fe	Co	Cs	Ag	Cu	Ga	In						
											0,82	0	0	0	0,31	0	50		0,0001	0,006		
											0,62	0,14	0	0,30	0,12	0	50		0,0001	0,096		
1	0	0	31,78	0	17,10	0	0	0	0	0	0	0,62	0	0,12	0,07	0	50		0	0,010		
2	0	6,34	24,05	0	12,94	0	0	0	5,50	0	0,38	0,23	0	0,12	0,07	0	50		0,0001	0,821		
3	0	6,40	14,62	9,90	0	0	0	0	18,22	0	0,43	0	0	0,07	0,45	0	50		0,0001	0,035		
4	0	34,61	0,87	0	0	0	5,37	8,28	0	0	0,96	0	0	0,45	0	0	50		0,0001	0,000		
5	0	19,45	0	13,27	2,67	0	0	13,64	0	0	0,41	0	0	0	0	0	50		0,0001	0,050		
6	0	5,94	4,40	9,82	0	0	17,40	12,03	0	0	1,34	0	0	0	0,51	0	50		0,0001	0		
7	0	0	7,47	0	20,29	0	0	20,40	0	0	0,85	0,19	0	0,51	0,16	0	50		0	0,161		
8	0	8,70	4,74	0	12,88	0	0	14,53	7,54	0	0,43	0	0	0,16	1,20	0	50		0,0001	0,965		
9	0	17,74	4,63	0	0	0	15,86	10,15	0	0	0,56	0	0	1,20	0	0	50		0,0001	0,063		
10	0	1,66	0	31,55	7,22	0	0	9,00	0	0	0	0	0	0	0	0	50					

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aktiver oder selektiver Feststoff-
 5 Katalysatoren aus anorganischen oder metallorganischen Stoffen
 oder Gemischen davon durch Auswahl einer bestimmten Anzahl von
 chemisch oder mengenmäßig oder chemisch und mengenmäßig unter-
 schiedlich zusammengesetzten Feststoff-Katalysatoren und Ermitt-
 lung von wesentlichen Katalysatoreigenschaften,
 10 dadurch gekennzeichnet, daß
 für eine bestimmte katalytische Reaktion bei den hinsichtlich -
 1 Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität
 besten Katalysatoren der 1. Generation die einzelnen Katalysa-
 torkomponenten oder Stoffmengen der Katalysatorkomponenten oder
 15 Katalysatorkomponenten und Stoffmengen mittels stochastischer
 Verfahren willkürlich oder zufällig neu strukturiert werden,
 die Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität
 der erhaltenen Katalysatoren der 2. Generation ermittelt wird,
 von den besten Katalysatoren der 2. Generation wiederum ein
 20 Anteil hinsichtlich der einzelnen Katalysatorkomponenten oder
 Stoffmengen der Katalysatorkomponenten oder Katalysatorkomponen-
 ten und Stoffmengen mittels stochastischer Verfahren willkürlich
 oder zufällig neu strukturiert wird,
 die Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität
 25 der erhaltenen Katalysatoren der 3. Generation ermittelt wird,
 und diese Schritte der Neustrukturierung aus den besten Katalysa-
 toren aller Generationen und die Eigenschaftsermittlung bis zum
 Erhalt eines oder mehrerer Katalysatoren mit für die spezifische
 katalytische Reaktion gewünschten Eigenschaften fortgesetzt
 30 werden.

2. Verfahren zur Herstellung aktiver oder selektiver Feststoff-
 Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 (a) für eine katalytische Reaktion eine Anzahl n_i von Feststoff-
 35 Katalysatoren hergestellt werden, die in Form von Verbindungen
 der Formel

$$(A_{a_i}^I \dots A_{a_i}^I) \cdot (B_{b_j}^I \dots B_{b_j}^I) \cdot (D_{d_l}^I \dots D_{d_k}^k) \cdot (T_{t_l}^I \dots T_{t_l}^I) \cdot O_p \quad (I)$$

bestehen,

worin $A^1 \dots A^i$ eine Anzahl i verschiedene Hauptkomponenten sind, die aus der Gruppe der Elemente des PSE, ausgenommen die Transurane und Edelgase ausgewählt werden und die Anzahl i zwischen 1 und 10 liegt,

5 $B^1 \dots B^j$ eine Anzahl j verschiedene Nebenkomponten sind, die aus der Gruppe der Elemente Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und
10 die Anzahl j zwischen 1 und 10 liegt,

$D^1 \dots D^k$ eine Anzahl k verschiedene Dotierungselemente sind, die aus der Gruppe der Elemente Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, N, P, As,
15 Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl k zwischen 1 und 10 liegt,

$T^1 \dots T^l$ eine Anzahl l verschiedene Trägerkomponenten sind, die aus Oxiden, Carbonaten, Carbiden, Nitriden, Boriden der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, La, Zr, Ce, Al, Si oder einer Mischphase von zwei
20 oder mehreren davon bestehen, und die Anzahl l zwischen 1 und 10 liegt,

und O Sauerstoff ist,

$a_1 \dots a_i$ sind gleiche oder verschiedene Stoffmengenanteile von 0 bis 100 Mol-% mit der Maßgabe, daß die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i$ nicht
25 gleichzeitig alle 0 sein können,

$b_1 \dots b_j$ Stoffmengenanteile von 0 bis 90 Mol.-% sind,

$d_1 \dots d_k$ Stoffmengenanteile von 0 bis 10 Mol.-% sind,

$t_1 \dots t_l$ Stoffmengenanteile von 0 bis 99,99 Mol.-% sind,

p ein Stoffmengenanteil von 0 bis 75 Mol.-% ist, wobei die Summe
30 aller Stoffmengenanteile $a_1 + b_j + d_k + t_l$ nicht größer als 100% sein darf, und

die Anzahl n_1 mengenmäßig oder chemisch oder mengenmäßig und chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Katalysatoren im Bereich von 5 bis 100.000 liegt;

35 (b) die Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität der nach (a) hergestellten n_1 Feststoff-Katalysatoren der 1. Generation für eine katalytische Reaktion in einem Reaktor

oder in mehreren parallel geschalteten Reaktoren experimentell ermittelt werden;

- (c) von der Anzahl der n_1 Katalysatoren der 1. Generation eine Anzahl von 1 - 50 % mit den höchsten Aktivitäten für eine spezifische Reaktion oder höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt oder Produktgemisch der katalytischen Reaktion oder Aktivität und Selektivität als Anzahl n_2 ausgewählt wird;
- (d) die in der Anzahl n_2 Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W , die sich für jede der Komponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_2} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_2} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_2} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_2} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

- $W_{Kat} = \frac{I}{n_2} \cdot 100\%$ aus der Menge n_2 ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden oder daß die Stoffmengen $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ der Katalysatorkomponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

- $W_{Kat} = \frac{I}{n_2} \cdot 100\%$ ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ innerhalb der unter (a) definierten Grenzen festgelegt werden, oder daß Austausch und Variierung durchgeführt werden;

- auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel (I) mit der unter (a) genannten Bedeutung von A, B, D, T, a, b, d, t und p in einer Anzahl Y_2 hergestellt, die die 2. Generation von Katalysatoren bilden;

- (e) die Aktivitäten oder Selektivitäten oder Aktivitäten und Selektivitäten der Y_2 Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie in (b) in einem oder mehreren Reaktoren experimentell ermittelt werden;

- (f) eine Zahl von n_3 Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch oder Aktivitäten und Selektivitäten aus allen Fest-

stoff-Katalysatoren der 1. und 2. Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die Anzahl n_3 1 bis 50 % der Zahl n_1 entspricht;

(g) die in der Anzahl n_3 Katalysatoren enthaltenen Katalysator-
komponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W , die sich
für jede der Komponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$
aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{1}{i \cdot n_3} \cdot 100\%, W_B = \frac{1}{j \cdot n_3} \cdot 100\%, W_D = \frac{1}{k \cdot n_3} \cdot 100\%, W_T = \frac{1}{l \cdot n_3} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{1}{n_3} \cdot 100\%$ aus der Menge n_3 ausgewählten Katalysatoren
ausgetauscht werden oder daß die Stoffmengen $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j,$
 $d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ der Katalysatorkomponenten $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j,$
 $D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$W_{Kat} = \frac{1}{n_3} \cdot 100\%$ ausgewählten Katalysatoren variiert werden,
indem neue Werte für die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1$
 $\dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ innerhalb der unter (a) definierten Grenzen
festgelegt werden, oder daß Austausch und Variierung durchgeführt
werden;

auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel
(I) mit der unter (a) genannten Bedeutung von A, B, D, T, a, b, d, t
und p in einer Anzahl y_3 hergestellt, die die 3. Generation von
Katalysatoren bilden;

(h) die Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität der nach (g) hergestellten y_3 neuen Katalysatoren der 3. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

(i) eine Zahl von n_{n+1} Feststoff-Katalysatoren der n -ten Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch oder Aktivität und Selektivität aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. bis n -ten Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die Anzahl n_{n+1} 1 bis 50 % der Zahl n_1 entspricht;

(j) die in der Anzahl n_{n+1} Katalysatoren enthaltenen Katalysator-

komponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W , die sich für jede der Komponenten $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{1}{i \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_B = \frac{1}{j \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_D = \frac{1}{k \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_T = \frac{1}{l \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{1}{n_{n+1}} \cdot 100\%$$

aus der Menge n_{n+1} ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden oder daß die Stoffmengen $a_1 \dots a_i$, $b_1 \dots b_j$, $d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ der Katalysatorkomponenten $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{1}{n_{n+1}} \cdot 100\%$$

ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile $a_1 \dots a_i$, $b_1 \dots b_j$, $d_1 \dots d_k$ und $t_1 \dots t_l$ innerhalb der unter (a) definierten Grenzen festgelegt werden, oder daß Austausch und Variierung durchgeführt werden;

auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel (I) mit der unter (a) genannten Bedeutung von A , B , D , T , a , b , d , t und p in einer Anzahl y_{n+1} hergestellt, die die (n+1)-ten Generation von Katalysatoren bilden;

(k) die Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität der nach (g) hergestellten y_{n+1} neuen Katalysatoren der (n+1)-ten Generation für die gleiche Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

(l) die Auswahl gemäß den Stufen (c) + (f) + (i), die Herstellung einer neuen Katalysatorgeneration gemäß den Stufen (d), (g), (j) und die Aktivitäts-/Selektivitätsermittlung gemäß den Stufen (e) + (h) + (k) bis zum Erhalt einer Katalysator-Generation fortgeführt wird, bei der die Aktivität oder Selektivität oder Aktivität und Selektivität gegenüber den vorangegangenen Generationen im arithmetischen Mittel nicht oder nicht mehr signifikant erhöht ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Austausch der Katalysatoren oder die Variierung der Stoffmengen oder Austausch und Variierung in den Abschnitten (d), (g) und (j)

mittels eines numerischen Zufallsgenerators durchgeführt wird.

5 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Programmcodes G05CAF, G05DYF, G05DZF und G05CCF der NAG Library (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986) eines numerischen Zufallsgenerators eingesetzt werden.

10 5. Verfahren nach Anspruch 2(a), dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl n , mengenmäßig oder chemisch oder mengenmäßig und chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Katalysatoren im Bereich von 5 bis 100 liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswahlanzahl n_2 , n_3 oder n_{n+1} 5 bis 30 % der Zahl n , entspricht.

15 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkomponenten aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd.

20 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffmengenanteile $b_1 \dots b_j$ von 0 bis 50 Mol.-% betragen.

25 9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Katalysatorgemische durch Mischen von Salzlösungen der Elemente der Komponente $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$ und $T^1 \dots T^l$ und anschließende thermische Behandlung in Gegenwart einer reaktiven oder inerten Gasphase (Temperung) oder durch gemeinsame Fällung von schwerlöslichen Verbindungen und anschließende Temperung oder durch Beaufschlagung der Trägerkomponenten $T^1 \dots T^l$ mit Salzlösungen oder gasförmigen Verbindungen der Komponenten $A^1 \dots A^i$, $B^1 \dots B^j$, $D^1 \dots D^k$ und anschließende Temperung erfolgt, wobei die eingesetzten Salze Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Halogenide, Oxalate, Carboxylate oder Gemische davon oder Carbo-

30 nyle oder Acetylacetonate sein können.

10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die

katalytische Reaktion mit flüssigen, verdampften oder gasförmigen Reaktanten durchgeführt wird.

5 11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten für die katalytische Reaktion mehreren Reaktoren zugeführt werden, und der die Reaktoren verlassende Produktstrom für jeden einzelnen Reaktor getrennt analysiert wird.

10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung der katalytischen Reaktion 5 bis 1000 Reaktoren bestehend aus Räumen mit darin angeordnetem katalytisch aktiven Material parallel zueinander geschaltet oder in Arrays angeordnet sind, wobei die Durchmesser dieser Räume 100 μm bis 10 mm und die Längen 1 mm bis 100 mm betragen.

15 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei vorgegebener Reaktorlänge der Durchsatz der Reaktanten so gewählt wird, daß der gewünschte Umsatzgrad erreicht wird.

20 14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktor ein Monolith mit vielen parallelen Kanälen, die wahlweise auf der Ein- oder Austrittsseite einzeln oder in größerer Zahl auch während der katalytischen Reaktion verschlossen werden können oder ein poröser Modul bevorzugt mit in Strömungsrichtung
25 der Reaktionsmischung parallel verlaufenden Kanälen, die wahlweise auf der Ein- oder Austrittsseite einzeln oder in größerer Zahl auch während der katalytischen Reaktion verschließbar sind, eingesetzt wird.

30 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten für die katalytische Reaktion den gemäß Anspruch 11, 12 und 13 gestalteten Reaktoren zugeführt werden, und die Zusammensetzung der die Reaktoren verlassenden Produktströme durch eine Meßsonde analysiert wird, wobei die Meßsonde zweidimensional
35 über die Austrittsquerschnitte aller Reaktoren geführt wird oder die Reaktoren zweidimensional gegenüber der Meßsonde bewegt werden und der von der Meßsonde aufgenommene Teil der Produktströme dem Analysator zugeführt wird.

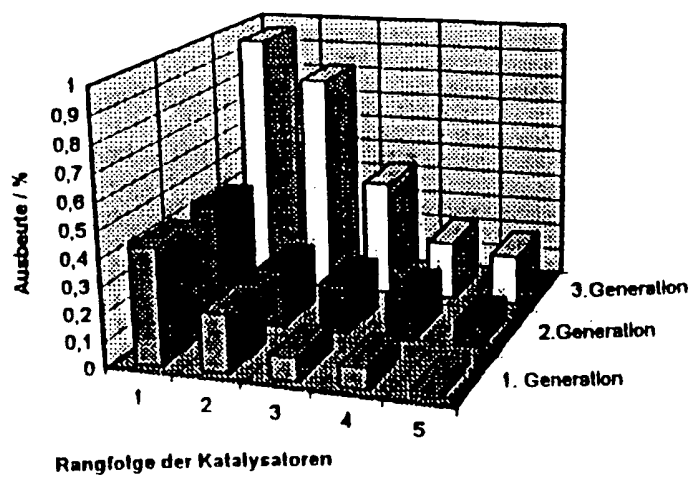


Fig. 1

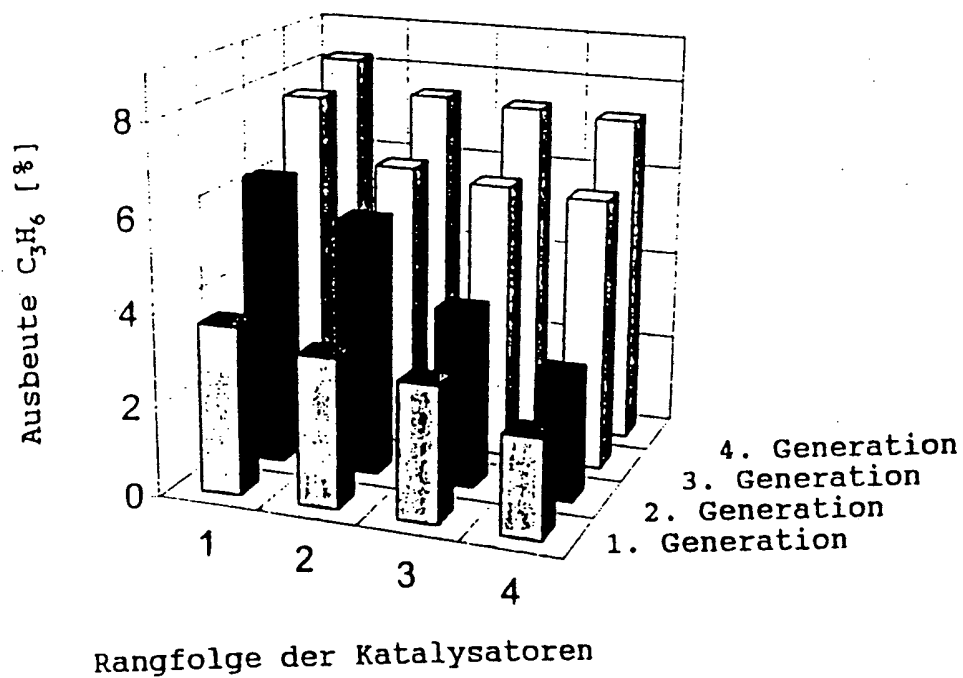


Fig. 2